

14 OKT 2003



REC'D 12 NOV 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 32 747.5

Anmeldetag: 18. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verwendung von Polyisobutylen-Derivaten
zur Behandlung von Metalloberflächen

IPC: C 23 F und C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Scholz

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Zubereitung zur Behandlung von Metalloberflächen mindestens
5 umfassend

(a) ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Poly-
isobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von reakti-
10 vem Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50 000,

(b) ein Lösemittel oder ein Lösemittelgemisch, welches in der
Lage ist, das Polyisobutylen-Derivat zu lösen, zu disper-
15 gieren, zu suspendieren oder zu emulgieren, sowie

(c) optional weitere Komponenten,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mit terminalen,
polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen um eines oder
20 mehrere ausgewählt aus der Gruppe von

(A) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch
Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches
nur an einem Kettenende reaktiv ist,

(B) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch
Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches
an beiden Kettenenden reaktiv ist,

(C) verzweigtem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich
durch Funktionalisierung von verzweigtem Polyisobutylen,
welches an mindestens 3 Kettenenden reaktiv ist,

35 handelt, und der Funktionalisierungsgrad der Kettenenden je-
weils mindestens 65 % beträgt,

wobei im Falle (A) Bernsteinsäurereste bei denen mindestens
eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder
Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen deriva-
40 tisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie
Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder
amidierte Carboxylgruppe aufweisen, als terminale, polare
Gruppen ausgenommen sind.

2

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Funktionalisierungsgrad mindestens 75 % beträgt.
3. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Funktionalisierungsgrad mindestens 85 % beträgt.
4. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösemittelgemisch um ein überwiegend wässriges Lösemittelgemisch handelt.
5. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lösemittel um Wasser handelt.
6. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberfläche mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Kontakt bringt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6 umfassend die folgenden Schritte:
 - (a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Schmutz, Fetten oder Ölen,
 - (b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
 - (c) gegebenenfalls Pickling, um Rost und andere Oxide zu entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
 - (d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
 - (e) Behandlung der Metalloberfläche mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung,
 - (f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser, sowie
 - (g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.
8. Verfahren zum Korrosionsschutz, dadurch gekennzeichnet, dass man eine metallische Oberfläche mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 beschichtet.
9. Metallische Oberfläche, umfassend mindestens eine Beschichtung mit einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen sowie optional weiteren Komponenten, erhält-

3

lich durch Beschichten mit einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, gefolgt vom Entfernen des Lösemittels.

10. Verwendung von mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50 000 zum Behandeln von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von

(A) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches nur an einem Kettenende reaktiv ist,

(B) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches an beiden Kettenenden reaktiv ist,

(C) verzweigtem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von verzweigtem Polyisobutylen, welches an mindestens 3 Kettenenden reaktiv ist,

handelt, und der Funktionalisierungsgrad der Kettenenden jeweils mindestens 65 % beträgt,

wobei im Falle (A) Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

Verwendung von Polyisobutylen-Derivaten zur Behandlung von Metalloberflächen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Zubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere zum Korrosionsschutz, mindestens umfassend ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen sowie ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von
- 10 Metalloberflächen durch Kontaktieren von Metalloberflächen mit besagter Zubereitung sowie beschichtete Metalloberflächen.

- Die Korrosion von Metallen stellt ein Problem bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Gegenständen dar, die Metalle enthalten. Zur Verlangsamung oder Verhinderung der Korrosion werden daher Schutzfilme und/oder Korrosionsinhibitoren eingesetzt. Während ein Schutzfilm permanent auf das Metall aufgebracht wird, wird ein Korrosionsinhibitor üblicherweise Stoffen, wie beispielsweise flüssigen Mischungen zugesetzt, die bei Kon-
- 20 takt mit dem Metall Korrosion verursachen oder beschleunigen würden. Sowohl bei den Schutzfilmen als auch bei den Korrosionsinhibitoren kann es sich um Polymere oder Polymere enthaltende Formulierungen handeln.

- 25 Technisch gut geeignete Systeme müssen neben der korrosionsinhibierenden Wirkung einer Reihe von weiteren Anforderungen genügen. Sie sollen beispielsweise gleichmäßig auf die Metalloberfläche aufzubringen sein, eine gute Haftung zu ihr und nachfolgenden Vergütungsschichten aufweisen und insbesondere überlackierbar
- 30 sein. Sie sollen weiterhin eine gute Barrierewirkung gegenüber korrosionsstimulierenden Gasen und Flüssigkeiten haben, eine ausreichende Resistenz gegen mechanische Beanspruchung und gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit, insbesondere elektrolythaltigen Flüssigkeiten, aufweisen und witterungsstabil sein. Des Weiteren
- 35 sollen die Komponenten der Schutzfilme bzw. Korrosionsinhibitoren leicht und in genügender Menge zugänglich und außerdem möglichst preiswert sein.

- Es ist prinzipiell bekannt, Polyisobutylen oder Polyisobutylen-
- 40 Derivate zum Korrosionsschutz einzusetzen. Beispielsweise offenbart Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt. die Verwendung von hochmolekularem, mit Füllmaterial gefülltem Polyisobutylen zum Korrosionsschutz.

- 45 Polyisobutylen wird üblicherweise durch kationische Polymerisation mittels geeigneter Polymerisationskatalysatoren hergestellt. Bei der heute noch am weitesten verbreiteten technischen

Herstellmethode wird als Polymerisationskatalysator AlCl_3 eingesetzt. Die Produkte enthalten üblicherweise einen Restgehalt von Cl. Die Anwesenheit von Chlorid kann aber die Korrosion von Metallen deutlich beschleunigen und ist daher äußerst unerwünscht. 5 Weiterhin weisen Polyisobutylderivate, die ausgehend von einem mittels AlCl_3 polymerisierten Polyisobutylen hergestellt wurden, oft einen vergleichsweise hohen Teergehalt auf, der gerade in wässrigen Korrosionsschutzsystemen unerwünscht ist. Außerdem sind mittels AlCl_3 hergestellte Polyisobutylen üblicherweise nicht 10 homopolymer und weisen nur einen niedrigen Gehalt an reaktiven α -Olefingruppen auf.

EP-A 156 310 offenbart die Umsetzung von Polyisobutylen mit Maleinsäureanhydrid zu Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen aufweisen- 15 dem Polyisobutylen (sogenanntes PIBSA) sowie die Verwendung derartiger modifizierter Polyisobutylen zur Herstellung von wässrigen und organischen Korrosionsschutzmitteln. Der Grad der Funktionalisierung mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen beträgt jedoch nur ca. 60%.

20 Die korrosionsinhibierende Wirkung derartiger PIBSA's mit niedrigem Funktionalisierungsgrad ist nicht ausreichend. So beschreiben EP-A 247 728, EP-A 455 415 und WO 94/03564 wässrige und organische, PIBSA enthaltende Formulierungen, die zusätzlich 25 niedermolekulare Komponenten enthalten, um die Korrosionsschutzwirkung zu steigern. Niedermolekulare Komponenten können jedoch bei der Witterung ausgesetzten Beschichtungen leicht ausgewaschen werden. Um dauerhaft wirksame, wetterstabile Korrosionsschutzformulierungen zu erhalten, ist es daher wünschenswert, möglichst 30 keine niedermolekularen Bestandteile in der Formulierung zu verwenden, wobei die Formulierung dennoch eine möglichst gute Wirkung haben sollte.

Unsere ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung mit dem Akten- 35 zeichen DE 101 251 58.0 offenbart lineare, an einem Kettenende mit terminalen, polaren Gruppen funktionalisierte Polyisobutylen-derivate und deren Verwendung als korrosionsinhibierender Zusatz, wobei es sich bei den polaren Gruppen um Bernsteinsäurereste handelt, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon sowie 40 eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen.

Unsere ältere, nicht vorveröffentlichte Anmeldung mit dem Akten- zeichen DE 101 476 50.7 offenbart lineare, an einem Kettenende mit terminalen, polaren Gruppen funktionalisierte Polyisobutylen- 45 derivate und deren Verwendung als korrosionsinhibierender Zusatz, wobei es sich bei den polaren Gruppen um Bernsteinsäurereste handelt, bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylen-

3

glykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zur Behandlung von metallischen Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die wenigstens eine der folgenden Verbesserungen der Metalloberfläche zur Folge haben: Verbesserter Korrosionsschutz, verbesserte Haftung für nachfolgende Vergütungsschichten (z. B. Lackierung oder Metallabscheidung), Passivierung oder glattere Oberfläche (beim Glänzen, Beizen, Elektropolieren).

Dementsprechend wurden Zubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen gefunden, die mindestens

15 (a) ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50 000,

20 (b) ein Lösemittel oder ein Lösemittelgemisch, welches in der Lage ist, das Polyisobutylen-Derivat zu lösen, zu dispergieren, suspendieren oder zu emulgieren, sowie

(c) optional weitere Komponenten umfassen,

25

und es sich bei dem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen um eines oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe von

30 (A) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches nur an einem Kettenende reaktiv ist,

35 (B) linearem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von linearem Polyisobutylen, welches an beiden Kettenenden reaktiv ist,

40 (C) verzweigtem modifiziertem Polyisobutylen, erhältlich durch Funktionalisierung von verzweigtem Polyisobutylen, welches an mindestens 3 Kettenenden reaktiv ist,

handelt, und der Funktionalisierungsgrad der Kettenenden jeweils mindestens 65 % beträgt,

45

wobei im Falle (A) Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufweisenden Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen, als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um eine wässrige Zubereitung.

10

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen gefunden, bei dem man die Metalloberfläche mit der geschilderten Zubereitung in Kontakt bringt, sowie ein Verfahren zum Korrosionsschutz, bei dem man eine metallische Oberfläche mit der geschilderten Zubereitung beschichtet.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung wurde die Verwendung von mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertem Polyisobutylen der eingangs geschilderten Art zum Behandeln von Metallen gefunden.

20

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

Für die erfindungsgemäße Zubereitung werden mit terminalen, polaren Gruppen modifizierte Polyisobutylen-Derivate eingesetzt. Es kann sich dabei um lineare oder im wesentlichen lineare Polyisobutylen-Derivate handeln, die nur an einem Kettenende eine polare Gruppe aufweisen. Derartige Strukturen werden auch als Kopf-Schwanz-Strukturen bezeichnet. Es kann sich weiterhin um lineare oder im wesentlichen lineare Polyisobutylen-Derivate handeln, die an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisen. Weiterhin können auch verzweigte Polyisobutylen-Derivate eingesetzt werden, welche mindestens 3 Kettenenden mit polaren Gruppen aufweisen. Die Erfindung ist nicht auf ein bestimmtes Verzweigungsmuster beschränkt, bevorzugt werden jedoch sternförmige Polyisobutylen-Derivate eingesetzt, beispielsweise solche mit 3 oder 4 Armen. Selbstverständlich können für die erfindungsgemäße Zubereitung auch Gemische verschiedener Polyisobutylen-Derivate eingesetzt werden.

Die modifizierten Polyisobutylen-Derivate sind erhältlich durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobutylen als Ausgangsmaterial. Je nach der Art des gewünschten Polyisobutylen-Derivates werden als Ausgangsmaterial lineare oder im wesentlichen lineare Polyisobutylene, welche nur an einem Kettenende reaktiv, lineare Polyisobutylene, die an beiden Kettenenden reaktiv sind

5

oder verzweigte Polyisobutylene, welche mindestens 3 reaktive Kettenenden aufweisen, eingesetzt.

Bei den reaktiven Gruppen an den Kettenenden kann es sich prinzipiell um beliebige Gruppen handeln, vorausgesetzt sie sind durch eine geeignete Reaktion zu einer terminalen, polaren Gruppe umzusetzen. Bevorzugt handelt es sich bei den reaktiven Gruppen um α -oder β -Olefingruppen sowie $-C(CH_3)_2-X$ -Gruppen, welche direkt oder nach Eliminierung über die Olefinstufe umgesetzt werden können. Um die eingangs genannten Funktionalisierungsgrade erreichen zu können, muss jeweils mindestens eine entsprechende Menge an reaktiven Kettenenden im unmodifizierten Polyisobutylen vorhanden sein. Polyisobutenketten mit einem nicht reaktiven Kettenende wie $-C(CH_3)=C(CH_3)-CH(CH_3)_2$ werden nicht polar modifiziert, wirken nicht und/oder verschlechtern die Wirkung. Bevorzugt ist daher eine größere Menge an reaktiven Kettenenden vorhanden. Bevorzugt werden die reaktiven Kettenenden in prinzipiell bekannter Art und Weise im Zuge des Abbruchs der Polymerisation gebildet, es ist jedoch auch möglich, wenngleich nicht bevorzugt, die Kettenenden in einem separaten Reaktionsschritt mit reaktiven Gruppen auszustatten.

Der Funktionalisierungsgrad der modifizierten Polyisobutylene-Derivate mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65 %, bevorzugt mindestens 75 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 85 %. Bei den nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweisenden Polymeren bezieht sich diese Angabe nur auf dieses eine Kettenende. Bei den an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisenden Polymeren sowie den verzweigten Produkten bezieht sich diese Angabe auf die Gesamtzahl aller Kettenenden. Bei den nicht funktionalisierten Kettenenden handelt es sich sowohl um solche, die überhaupt keine reaktive Gruppe aufweisen wie um solche, die zwar eine reaktive Gruppe aufweisen, diese aber im Zuge der Funktionalisierungsreaktion nicht umgesetzt wurden.

35

Geeignete reaktive Polyisobutylene können beispielsweise durch kationische Polymerisation von Isobuten mittels BF_3 als Katalysator erhalten werden.

Zur Synthese geeigneter Ausgangsmaterialien setzt man bevorzugt reines Isobuten ein. Es können aber zusätzlich auch kationisch polymerisierbare Comonomere verwendet werden. Die Menge an Comonomeren sollte jedoch im Regelfalle weniger als 20 Gew.%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.% und insbesondere weniger als 5 Gew.% betragen.

Als Comonomere kommen vor allem Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert.-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpent-5-en-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1 in Betracht.

- Als Isobuten-Einsatzstoffe zur Synthese des Ausgangsmaterials eignen sich sowohl Isobuten selber als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate,
- 10 C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm
- 15 Butadien. Die Anwesenheit von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 ist für das erfindungsgemäße Verfahren weitgehend unkritisch und führt nicht zu Selektivitätsverlusten. Typischerweise liegt die Konzentration in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial
- 20 übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

- Als Katalysator können reines BF₃, seine Komplexe mit Elektronendonatoren oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Elektronendo-
- 25 natoren (Lewis-Basen) sind Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar, z.B. an einem O, N, P oder S-Atom, aufweisen und mit Lewis-Säuren Komplexe bilden können. Diese Komplexbildung ist in vielen Fällen erwünscht, da so die Aktivität der Lewis-Säure herabgesetzt wird und Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Bei-
- 30 spiele für geeignete Elektronendonatoren sind Äther wie Di-Isopropylether oder Tetrahydrofuran, Amine wie Triethylamin, Amide wie Di-Methylacetamid, Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder t-Butanol. Die Alkohole wirken außerdem als Protonenquelle und starten so die Polymerisation. Auch über Protonen aus ubiqui-
- 35 tären Wasserspuren kann ein kationischer Polymerisationsmechanismus aktiv werden.

- Als Lösungsmittel für die Polymerisation kommen alle organischen Verbindungen in Frage, die im gewählten Temperaturbereich flüssig
- 40 sind und weder Protonen abspalten noch freie Elektronenpaare aufweisen. Zu nennen sind insbesondere cyclische und acyclische Alkane wie Ethan, iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, Cyclopentan sowie n-Pentan und seine Isomeren, Cyclohexan sowie n-Hexan und seine Isomeren, n-Heptan und seine Isomeren sowie hö-
- 45 here Homologe, cyclische und acyclische Alkene wie Ethen, iso- und n-Propen, n-Buten, Cyclopenten sowie n-Penten, Cyclohexen sowie n-Hexen, n-Hepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol,

Toluol oder die isomeren Xylole. Die Kohlenwasserstoffe können auch halogeniert sein. Beispiele halogenerter Kohlenwasserstoffe umfassen Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Methylbromid, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Tri-
5 chlorethan, Chloroform oder Chlorbenzol. Es können auch Gemische der Lösungsmittel eingesetzt werden, vorausgesetzt, es treten keine unerwünschten Eigenschaften auf.

Verfahrenstechnisch besonders empfehlenswert ist es, Lösungs-
10 mittel einzusetzen, die im gewünschten Temperaturbereich siedend. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei -80°C bis 0°C , bevorzugt, -50°C bis -5°C und besonders bevorzugt bei -30°C bis -15°C .

Bei der kationischen Polymerisation mit BF_3 werden weitgehend li-
15 neare Polyisobutene erhalten, die an einem Kettenende einen besonders hohen Gehalt an α -Olefin-Gruppen aufweisen. Bei geeigneter Reaktionsführung beträgt der α -Olefin-Gehalt nicht weniger als 80 %.

20 Reaktive Polyisobutylene, die an beiden Kettenenden reaktive α -Olefin-Gruppen aufweisen oder die verzweigt sind, können, besonders elegant mittels lebender kationischer Polymerisation erhalten werden. Selbstverständlich können aber auch lineare Polyisobutylene, die nur an einem Kettenende eine α -Olefin-Gruppen auf-
25 weisen, mit dieser Methode synthetisiert werden.

Bei der lebenden kationischen Polymerisation wird Isobutylen mit einer geeigneten Kombination aus einem Initiator-molekül mit einer Lewis-Säure polymerisiert. Einzelheiten dieser Methode zur
30 Polymerisation sind beispielsweise in Kennedy u. Ivan, "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hanser Publishers 1992 offenbart.

Geeignete Initiator-moleküle IX_n weisen eine oder mehrere Abgangs-
35 gruppen X auf. Bei der Abgangsgruppe X handelt es sich um eine Lewis-Base, die auch noch weiter substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Abgangsgruppen umfassen die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod, geradkettige und verzweigte Alkoxygruppen, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{O}-$ oder
40 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, sowie geradkettige und verzweigte Carboxygruppen wie $\text{CH}_3\text{CO-O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-O}-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO-O}-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO-O}-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$, $\text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO-O}-$. Mit der oder den Abgangsgruppen verbunden ist der Molekülteil I, der unter Reaktionsbedingungen ausreichend stabile Carbokationen I^+ ausbilden kann.
45 Zur Auslösung der Polymerisation wird die Abgangsgruppe mittels einer geeigneten Lewis-Säure abstrahiert: $\text{I-X} + \text{S} \rightarrow \text{I}^+ + \text{XS}^-$ (gezeigt hier nur für den Fall $n=1$). Das entstehende Carbokation

I^+ startet die kationische Polymerisation und wird in das entstehende Polymer eingebaut. Geeignete Lewis-Säuren sind beispielsweise AlX_3 , TiX_4 , BX_3 , SnX_4 , ZnX_2 wobei X für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht. Die Polymerisationsreaktion kann durch die Ver-

5 nichtung der Lewis-Säure abgebrochen werden, beispielsweise durch deren Reaktion mit Alkohol. Dabei bildet sich Polyisobutylen welches über terminale $-C(CH_3)_2-X$ Gruppen verfügt, die anschließend in α - und β -Olefin-Endgruppen übergeführt werden können.

- 10 Als Initiatormolekül bevorzugt sind Strukturen, die tertiäre Carbokationen ausbilden können. Besonders bevorzugt sind Reste, die sich von den niederen Oligomeren des Isobutens $H-[CH_2-C(CH_3)_2]_n-X$ ableiten, wobei n bevorzugt für 2 bis 5 steht. Mit derartigen Initiatormolekülen gebildete lineare reaktive Polyisobutylene
- 15 weisen nur an einem Ende eine reaktive Gruppe auf.

- Lineare Polyisobutylene, die an beiden Ende reaktive Gruppen aufweisen, können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IXY einsetzt, die zwei Abgangsgruppen X bzw. Y aufweisen, wobei X und
- 20 Y gleich oder verschieden sein können. In der Technik bewährt haben sich Verbindungen, die $-C(CH_3)_2-X$ Gruppen umfassen. Beispiele umfassen geradkettige oder verzweigte Alkylreste C_nH_{2n} (wobei n vorzugsweise Werte von 4 bis 30 einnehmen kann), die auch von einer Doppelbindung oder einem Aromaten unterbrochen sein können,
- 25 wie beispielsweise

- $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2-Y$, $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-Y$,
 $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-Y$ oder
 $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-Y$,
- 30 $X-(CH_3)_2C-CH=CH-C(CH_3)_2-Y$ oder para und/oder meta
 $X-(CH_3)_2C-C_6H_4-C(CH_3)_2-Y$.

- Verzweigte Polyisobutylene können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IX_n einsetzt, die 3 oder mehrere Abgangsgruppen
- 35 aufweisen, wobei die Abgangsgruppen gleich oder verschieden sein können. Beispiele geeigneter Initiatormoleküle umfassen $X-(CH_3)_2C-C_6H_3-[C(CH_3)_2-Y]-C(CH_3)_2-Z$ als 1,2,4 und/oder 1,3,5-Isomer, wobei die Abgangsgruppen bevorzugt gleich sind, aber auch unterschiedlich sein können. Weitere Beispiele für mono-, di-,
- 40 tri- oder polyfunktionelle Initiatormoleküle sind in dem eingangs zitierten Werk von Kennedy u. Ivan und der dort zitierten Literatur zu finden.

- Die reaktiven Polyisobutylene werden mit geeigneten Reagenzien zu
- 45 den gewünschten Polyisobutylen-Derivaten mit terminalen, polaren Gruppen umgesetzt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der hierzu als Ausgangsmaterial eingesetzten reaktiven Polyiso-

butylene beträgt 150 bis 50000, bevorzugt 200 bis 35 000, besonders bevorzugt 300 bis 6000, beispielsweise etwa 550, etwa 1000 oder etwa 2300.

- 5 Der Begriff "polare Gruppe" ist dem Fachmann bekannt. Bei den polaren Gruppen kann es sich sowohl um protische wie um aprotische polare Gruppen handeln. Die modifizierten Polyisobutylen-Derivate bestehen somit aus einem hydrophoben Molekülteil aus einem Polyisobutylenrest sowie aus terminalen Gruppen, die zumindest einen
10 gewissen hydrophilen Charakter aufweisen. Bevorzugt handelt es sich um stark hydrophile Gruppen. Die Begriffe "hydrophil" sowie "hydrophob" sind dem Fachmann bekannt.

- Polare Gruppen umfassen beispielsweise Sulfonsäurereste,
15 Carboxylgruppen, Carbonsäureamide, die auch noch geeignet substituiert sein können, OH-Gruppen, Polyoxyalkylengruppen, Aminogruppen, Epoxyde oder geeignete Silane.

- Geeignete Reaktionen zur Einführung von polaren Gruppen sind dem
20 Fachmann grundsätzlich bekannt. Im folgenden sind beispielhaft geeignete Reaktionen genannt, bei denen seitens des PIB's α -Olefingruppen als reaktive Gruppen verwendet werden.

- Terminale Sulfonsäuregruppen lassen sich beispielsweise durch Um-
25 setzung des reaktiven PIB's mit Acetylsulfat einführen, wie beispielsweise von WO 01/70830 offenbart.

- Mit Aminogruppen terminierte Derivate können durch Umsetzung mit Stickoxiden gefolgt von Hydrierung erhalten werden (WO 97/03946).

- 30 DE-A 100 03 105 offenbart eine Methode durch Hydroformylierung PIBs mit primären Alkoholgruppen zu synthetisieren. Diese können mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid auch noch alkoxyliert werden.

- 35 Produkte mit phenolischen Endgruppen lassen sich durch Alkylierung von Phenolen mit α -Olefin-Endgruppen aufweisenden PIBs mittels geeigneter Alkylierungskatalysatoren erhalten (US 5,300,701; WO 02/26840). Diese können noch weiter umgesetzt werden, beispielsweise zu Mannich Addukten (WO 01/25293; WO
40 01/25294) oder wie oben geschildert alkoxyliert werden.

- Durch Epoxidierung gefolgt von der Umsetzung mit Ammoniak lassen sich Polyisobutylaminoalkohole erhalten (EP-A 476 485). Die
45 Epoxide lassen sich selbstverständlich auch direkt einsetzen.

10

Weiterhin kann das PIB mit Maleinsäureanhydrid zum Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (sogenanntem PIBSA) umgesetzt werden, wie beispielsweise von EP-A 156 310 offenbart. Bei der Umsetzung wird eine neue α -Olefingruppe am Kettenende erzeugt, die ein
5 zweites Mal mit Maleinsäureanhydrid zu einem Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen am Kettenende umgesetzt werden kann (sogenanntem PIBBSA).

Die Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen sind bereits als solche terminale, polare Gruppen. Sie können aber auch als Basis für eine
10 weitere Funktionalisierung dienen, wobei zu beachten ist, dass im Fall von linearem modifiziertem Polyisobutyl, welches nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweist (Fall(A)), Bernsteinsäurereste bei denen mindestens eine Carboxylgruppe mit Polyethylenglykol-Substituenten oder Polyethylenglykol-Substituenten aufwei-
15 sende Gruppen derivatisiert ist, sowie Bernsteinsäurereste, die eine freie Carboxylgruppe oder ein Salz davon und eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe aufweisen, als terminale, polare Gruppen ausgenommen sind.

20

Durch Hydrolyse können Carbonsäuregruppen gebildet werden, die auch in Salze umgewandelt werden können. Als Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammoniumionen sowie Alkylammoniumionen in Frage.

25

Die Bernsteinsäureanhydridgruppen können zur weiteren Derivatisierung beispielsweise mit polaren Reaktionspartnern wie Alkoholen oder Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei geeigneten polaren Reaktionspartnern um primäre Alkohole ROH oder
30 primäre Amine RNH_2 bzw. sekundäre Amine $RR'NH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere CH(O)-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht benachbarte -O-
35 und/oder -NH- und oder tertiäre -N- Gruppen aufweist, und R' unabhängig von R dieselbe Bedeutung hat. Hierbei können beide Carbonsäuregruppen des Bernsteinsäureanhydrids zur Umsetzung kommen oder auch nur eine, während die andere Carbonsäuregruppe als freie Säuregruppe oder als Salz vorliegt. Die obigen
40 Substituenten können auch noch weiter, beispielsweise durch Alkoxylierung modifiziert werden. Weitere Syntheseverarianten für die Derivatisierung von Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen sind in unseren Anmeldungen mit dem Aktenzeichen DE 101 251 58.0 und DE 101 476 50.7 genannt.

45

11

Es ist dem Fachmann auch bekannt, eine Bernsteinsäureanhydridgruppe unter geeigneten Bedingungen in eine Bernsteinsäureimid-Gruppe überzuführen.

- 5 Die beschriebenen mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutylen werden erfindungsgemäß zur Behandlung von Metallen eingesetzt. Sie können zu diesem Zwecke als solche in Substanz eingesetzt werden. Beispielsweise können geeignete Derivate gegebenenfalls nach leichtem Erwärmen auf eine metallische Oberfläche 10 fläche gesprüht oder gegossen werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt, die mindestens ein Polyisobutylen-Derivat, ein geeignetes Lösemittel sowie optional weitere Komponenten umfassen.

15

- Geeignete Lösemittel sind solche Lösemittel oder Lösemittelgemische, welche in der Lage sind, die gewählten Polyisobutylen-Derivate zu lösen, zu dispergieren, zu suspendieren oder zu emulgieren. Es kann sich dabei um organische Lösemittel oder Gemische 20 davon oder um Wasser handeln. Beispiele organischer Lösemittel umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Gemische, wie sie z.B. bei der Raffination von Rohöl erhalten werden und z.B. als Petroleumbenzin, Kerosin, Solvesso® oder Risella® kommerziell erhältlich sind. Weitere Beispiele umfassen Ether wie THF 25 oder Polyether wie Polyethylenglykol, Etheralkohole wie Butylglykol, Etherglykolacetate wie Butylglykolacetat, Ketone wie Aceton, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

- Bevorzugt sind Zubereitungen, die ein überwiegend wässriges 30 Lösungsmittelgemisch umfassen. Darunter sollen solche Gemische verstanden werden, die zumindest 50 Gew. %, bevorzugt mindestens 65 Gew. % und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. % Wasser enthalten. Weitere Komponenten sind mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Beispiele umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol 35 oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol.

- Besonders bevorzugt sind Zubereitungen, die Wasser als Lösemittel umfassen. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung wird vom Fachmann 40 je nach der Art der gewünschten Anmeldung bestimmt.

- Die Menge des im Lösemittel gelösten, dispergierten, suspendierten oder emulgierten modifizierten Polyisobutylen-Derivates wird vom Fachmann je nach der Art des Derivates und nach der gewünschten 45 ten Anwendung bestimmt. Im Regelfalle beträgt die Menge aber zwischen 0,1 bis 500 g/l, bevorzugt 0,5 bis 100 g/l und besonders bevorzugt 1 bis 50 g/l, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt

12

sein soll. Diese Angaben beziehen sich auf eine einsatzfertige Zubereitung. Selbstverständlich können auch Konzentrate gefertigt werden, die erst vor dem eigentlichen Einsatz vor Ort auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

5

Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen werden modifizierte Polyisobutylen-Derivate mit einem möglichst hohen Funktionalisierungsgrad eingesetzt. Der Funktionalisierungsgrad mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65%, bevorzugt mindestens 75 %, besonders bevorzugt mindestens 85% und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 %.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des Polyisobutylen-Restes der modifizierten beträgt Polyisobutylen-Derivate beträgt 150 bis 50000, bevorzugt 200 bis 35 000 und besonders bevorzugt 300 bis 6000.

Bevorzugt werden Produkte für die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt, bei denen der Quotient aus dem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n des PIB-Restes und der durchschnittlichen Anzahl der pro Molekül vorhandenen terminalen polaren Gruppen 300, bis 5000 beträgt. Bevorzugt beträgt der Quotient 300 bis 3000, und besonders bevorzugt 400 bis 1000. Letzterer Bereich ist insbesondere bei wässrigen Systemen regelmäßig empfehlenswert.

25

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Derivate werden bevorzugt Polyisobutene eingesetzt, welche eine Polydispersizität (M_w/M_n) zwischen 1,05 und 20, bevorzugt zwischen 1,1 und 5 und besonders bevorzugt zwischen 1,2 und 2 aufweisen.

30

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus noch weitere Komponenten umfassen.

Bei weiteren Komponenten kann es sich beispielsweise um Dispergierhilfsmittel, Emulgiermittel oder oberflächenaktive Verbindungen handeln. Beispiele umfassen kationische, anionische, zwitterionische oder nicht-ionische Tenside, wie beispielsweise Alkylalkoxylate mit Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten. Die Zubereitungen können auch noch weitere Korrosionsinhibitoren umfassen, wie beispielsweise Butindiol, Benzotriazol, Aldehyde, Amincarboxylate oder geeignete Phosphorsäureester.

Weiterhin können beispielweise Pigmente, beispielsweise Leitfähigkeitspigmente wie Ruß, Graphit oder Eisenphosphid oder Korrosionsschutzpigmente wie Zink- oder Calciumphosphate eingesetzt werden. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe liegen im allgemeinen in

fein verteilter Form vor, d.h. ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen im allgemeinen 0,005 bis 5 μm .

Weiterhin können auch noch weitere Polymere eingesetzt werden, vorausgesetzt treten keine unerwünschten Eigenschaften auf. Beispiele umfassen Acrylate, Styrolacrylate oder Epoxide.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen wird eine Metalloberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Lackieren. Bei den Verfahren kann es sich beispielsweise um Entrostung, Entlackung, Metallbeizen, Elektropolieren oder Korrosionsschutz handeln. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Verfahren zum Korrosionsschutz eingesetzt.

Insbesondere kann es sich um ein Verfahren zum Korrosionsschutz handeln, bei dem eine metallische Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Zubereitung beschichtet wird. Das in der erfindungsgemäßen Zubereitung enthaltene Lösemittel wird weitgehend entfernt, beispielsweise durch einfache Verdampfung, und auf der Metalloberfläche verbleibt ein dichter, die Metalloberfläche schützender Film aus dem oder den modifizierten Polyisobutylenderivaten sowie ggf. weiteren, in der Zubereitung vorhandenen Komponenten. Der Polymerfilm kann selbstverständlich noch Reste von Lösemitteln enthalten.

Die Dicke derartiger Polymerfilme auf metallischen Oberflächen wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt. Im allgemeinen sind aber schon überraschend dünne Schichten ausreichend, um die gewünschten Korrosionsschutzeffekte zu erzielen.

Im Anschluss an das Aufbringen des ersten Schutzfilms kann die Metalloberfläche mit weiteren Überzügen, beispielsweise Lackierungen oder Beschichtungen, versehen werden. Das Aufbringen der Überzüge erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Zubereitung geeignete Metalloberflächen umfassen im allgemeinen technisch übliche Werkstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Chrom und technisch übliche Legierungen dieser Metalle. Weitere geeignete Metalloberflächen sind Edelmetalle, insbesondere Gold und Silber und ihre Legierungen. Weiterhin geeignet sind im allgemeinen technisch übliche Metallüberzüge, die chemisch oder elektrochemisch hergestellt werden können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches

14

Zink, Zink/Eisen-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- oder Zink/Cobalt-Legierungen, Zinn und dessen Legierungen, bevorzugt metallisches Zinn, Legierungen des Zinns, die Cu, Sb, Pb, Ag, Bi und Zn enthalten, besonders bevorzugt solche, die als Lote, beispielsweise in der Herstellung und Verarbeitung von Leiterplatten, eingesetzt werden und Kupfer bevorzugt in der Form, in der es auf Leiterplatten und metallisierten Kunststoffteilen eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zur Behandlung von nicht vorbehandelten Metalloberflächen eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Metalloberflächen jedoch vor der Behandlung gereinigt. Die Reinigung umfasst dabei bevorzugt unter anderem eine Entfettung der Metalloberfläche. Geeignete Reinigungs- bzw. Entfettungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Verfahrensschritt im Anschluss an ein Beizen oder eine Passivierung der Metalloberfläche, zum Beispiel in einem Lackierungsschritt, einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch als Reiniger-, Beiz- und Polierformulierungen verwendet werden, die dem Fachmann bekannte Zusätze enthalten und in entsprechenden Verfahren eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise die folgenden Schritte umfassen:

- 25 (a) gegebenenfalls Reinigung der Metalloberfläche zur Entfernung von Schmutz, Fetten oder Ölen,
- (b) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- 30 (c) gegebenenfalls Pickling, um Rost und andere Oxide zu Entfernen, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zubereitung,
- 35 (d) gegebenenfalls Waschen mit Wasser,
- (e) Behandlung der Metalloberfläche mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung,
- 40 (f) gegebenenfalls Waschen mit Wasser, sowie
- (g) gegebenenfalls Nachbehandlung, gegebenenfalls in Anwesenheit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Zusammenfassung

Verwendung von Polyisobutylen-Derivaten zur Behandlung von Metal-
5 loberflächen

Zubereitungen zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere
zum Korrosionsschutz, mindestens umfassend ein mit terminalen,
polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen sowie ein Lösemittel
10 oder Lösemittelgemisch. Verfahren zur Behandlung von Metallober-
flächen durch Kontaktieren von Metalloberflächen mit besagter Zu-
bereitung sowie beschichtete Metalloberflächen.

15

20

25

30

35

40

45